Untersuchungen über Fluoren-9-derivate und über den 2-Methyl-5-nitro-benzaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Erich Thomae

aus Tübingen.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1928

Dekan: Professor Dr. W. Gerlach.

Referent: Professor Dr. A. Kliegl.

Dem Gedächtnis
meines lieben auf der Höhe seines Lebens gestorbenen
Bruders Ludwig gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts, Herrn

Professor Dr. J. Meisenheimer,

für das mir stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

9-Aminofluoren nimmt beim Aufbewahren nicht nur Kohlensäure aus der Luft auf, sondern verändert sich noch in anderer Weise, denn das aus Kohlendioxyd und 9-Aminofluoren entstehende „Carbaminat" ist ebenfalls „nur beschränkt haltbar" und zersetzt sich schließlich unter Ammoniakabgabe und Bildung von Fluorenon[1]).

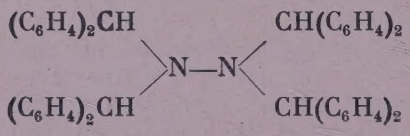
Aber auch bei Fernhaltung von Kohlensäure erleidet 9-Aminofluoren beim Aufbewahren in fester Form oder bei längerem Stehen seiner Lösungen eine Veränderung unter Ammoniakabspaltung. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, in erster Linie festzustellen, in welcher Weise diese Veränderung verläuft und zu welchen Produkten sie führt. Leider erwies sich alsbald, daß die Reaktion beträchtliche Zeit in Anspruch nimmt. Die Ansätze mußten drei bis vier Monate stehen gelassen werden, bis sie aufgearbeitet werden konnten. Die dadurch bedingten langen Arbeitspausen wurden mit Versuchen ausgefüllt, die einerseits Beiträge zu der schon wiederholt erörterten und bearbeiteten Frage der Stereoisomerie bei Fluoren-9-derivaten bringen sollten, andererseits anknüpften an die Arbeit A. Kliegl und W. Hölle[2]) über die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf m-Nitro-benzal-halogenide und sich unvorhergesehenerweise zu einer Untersuchung über den 2-Methyl-5-nitro-benzaldehyd auswuchsen.

[1]) A. Kliegl, A. Wünsch, R. Weigele, B. 59, 641 (1926).
[2]) B. 59, 901 (1926).

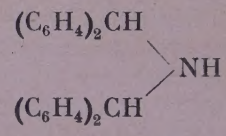
1. Kapitel.

Über die Einwirkung von Luftsauerstoff auf 9-Aminofluoren in ätherischer Lösung.

Während meine Versuche hierüber im Gang waren, erschienen zwei Mitteilungen von S. Goldschmidt und W. Beuschel[3]) bzw. S. Goldschmidt und L. Reichel[4]), die sich mit demselben Gegenstand befaßten. Nach den Feststellungen dieser Autoren geht 9-Aminofluoren bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs unter Abgabe von Ammoniak in Tetrafluorenylhydrazin über, wobei als Zwischenprodukt Difluorenylamin II angenommen wird.



I.



II.

Da sich aber S. Goldschmidt und seine Mitarbeiter nur mit der Autoxydation des 9-Aminofluorens bei Abwesenheit von Lösungsmitteln beschäftigten und darauf verzichteten, festzustellen, welche Stoffe bei dieser Autoxydation neben Tetrafluorenylhydrazin — das zum Teil nur in sehr bescheidenen Ausbeuten erhalten wurde — gebildet werden, so glaubte ich meine Versuche ruhig fortsetzen zu können; denn unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen entsteht Tetrafluorenylhydrazin nur in untergeordnetem Maße. In größerer Menge bildet sich ein gelber, nach zwei bis drei Monaten aus der ätherischen Lösung in großen Kristallen sich ausscheidender, sehr leicht veränderlicher

[3]) Ann. 447, 208 (1927).
[4]) Ann. 456, 152 (1927).

Körper, der bei etwa 135° unter Zersetzung schmilzt. Er soll im Folgenden als Peroxyd A bezeichnet werden. Die Ergebnisse der Verbrennungen lassen die Wahl zwischen den Formeln $C_{26}H_{17}O_2N$, $(C_{26}H_{18}O_2N)_2$ und $C_{26}H_{19}O_2N$ zu. Jedoch muß die zuletzt angeführte Formel besonders kritisch betrachtet werden, weil die für Wasserstoff erhaltenen Werte etwas geringer sind, als die aus der Formel berechneten, während normalerweise die Werte für Wasserstoff doch immer etwas zu hoch ausfallen.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt das Peroxyd A in Fluorenon, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd; bei gelindem Erwärmen mit Eisessig wird unter Abspaltung von Fluorenon und Ammoniak das farblose Peroxyd B $C_{26}H_{17}O_2N$ gebildet. Dieses erhält man auch neben Fluorenon als Zersetzungsrückstand beim Erwärmen des Peroxyds A auf die Temperatur des Dampftrockenschrankes, wobei es ohne Einfluß ist, ob das Erhitzen in Luft- oder Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird. Dieses Peroxyd B zersetzt sich beim Erhitzen mit Eisessig ebenfalls in Fluorenon, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd (bzw. Peressigsäure).

$$C_{26}H_{17}O_2N + 2\,H_2O = 2\,C_{13}H_8O + NH_3 + H_2O_2$$

III.

Durch den Nachweis, daß bei der Zersetzung des Peroxyds A mit verdünnter Mineralsäure Wasserstoffsuperoxyd entsteht, wird die Formel $C_{26}H_{19}O_2N = 2\,C_{13}H_8O + NH_3$ ausgeschlossen. Zwischen den beiden andern in Betracht kommenden Formeln versuchte ich dadurch eine Entscheidung zu treffen, daß ich die bei der Zersetzung durch Mineralsäure gebildete Menge Wasserstoffsuperoxyd bestimmte. Wie aus den Gleichungen III und IV ersichtlich ist, müßte die Substanz bei der Zusammensetzung

$$(C_{26}H_{18}O_2N)_2 + 2\,H_2O = 4\,C_{13}H_8O + 2\,NH_3 + H_2O_2$$

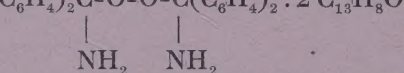
IV.

$C_{26}H_{17}O_2N$ nahezu doppelt so viel Wasserstoffsuperoxyd liefern als bei der Zusammensetzung $(C_{26}H_{18}O_2N)_2$. Wenn auch meine Wasserstoffsuperoxydbestimmungen nicht gerade glänzend untereinander und mit der errechneten Theorie übereinstimmen, so bringen sie doch meines Erachtens eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Formel $(C_{26}H_{18}O_2N)_2$. Diese Formel erklärt auch allein den glatten Zerfall des Peroxyds in Fluorenon-Ammoniak und das Peroxyd B beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur.

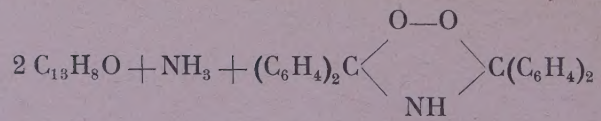
$$(C_{26}H_{18}O_2N)_2 = C_{26}H_{17}O_2N + 2\,C_{13}H_8O + NH_3$$

V.

Eine Molekulargewichtsbestimmung erwies sich bei der Zersetzlichkeit der Substanz als nicht ausführbar. Das Erhitzen mit Lösungsmitteln hält sie nicht aus, und Stoffe, die die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend lösen, konnten nicht aufgefunden werden. Die Formeln $C_{26}H_{18}O_2N$ bzw. $(C_{26}H_{18}O_2N)_2$ entsprechen der Vereinigung von einem Molekül Sauerstoff mit einem Molekül Difluorenylstickstoff bzw. der Vereinigung von einem Molekül Tetrafluorenylhydrazin mit zwei Molekülen Sauerstoff. Durch diesen Hinweis soll aber keineswegs die Ansicht zum Ausdruck gebracht werden, daß das Peroxyd unbedingt aus Difluorenylstickstoff bzw. Tetrafluorenylhydrazin hervorgegangen sein muß. Bei dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen läßt sich Sicheres über die Konstitution der Substanz nicht aussagen. Am besten scheinen mir noch die Verhältnisse erklärt zu werden durch die Annahme, daß hier eine Molekularverbindung von zwei Molekülen Fluorenon mit einem Molekül der hypothetischen Verbindung $C_{26}H_{20}O_2N_2$ vorliegt, welch letztere man sich etwa nach Formel VI konstituiert denken könnte. Daraus würde sich dann für das Peroxyd B die Formel VII ergeben. Die Ausbeute an Per-



VI.



VII.

oxyd A beträgt ca. 30—35 % des angewandten 9-Aminofluorens.

In der ätherischen Mutterlauge sind sowohl Substanzen indifferenten Charakters als auch solche mit basischen Eigenschaften vorhanden. Nachdem letztere durch Waschen des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure entfernt worden waren, fanden sich im Äther noch vor: das oben bereits genannte Peroxyd B, Fluorenon und Fluoren.

Von der verdünnten Schwefelsäure waren dem Äther entzogen worden:

1. Difluorenylamin, das bereits T. Curtius und K. Kof[5]) beschrieben worden ist und dessen intermediäre Entstehung bei der Bildung von Tetrafluorenylhydrazin aus 9-Aminofluoren S. Goldschmidt und L. Reichel[6]) annehmen.
2. Iminofluoren, das zuerst von A. Kliegl[7]) durch Reduktion von Fluorenonoxim mit Zinnchlorür dargestellt, später auch von S. Goldschmidt und W. Beuschel[8]) aus 9-Aminofluoren durch Oxydation mit Permanganat erhalten worden war. Endlich wurde durch die verdünnte Schwefelsäure noch entfernt:
3. unverändertes Aminofluoren.

In welcher Beziehung die erhaltenen Stoffe zu einander stehen, ist nicht durchweg ersichtlich. Um diese Frage zu klären, habe ich Ansätze in verschiedenen Entwicklungsstadien unter anderem auch solche, bei denen es noch nicht zur Abscheidung des Peroxyds gekommen war, verarbeitet. Klarheit wurde aber dadurch nicht erhalten; denn es fanden sich in der ätherischen Lösung stets dieselben Stoffe vor. Da die Trennung durch fraktionierte Kristallisation erfolgen muß, die natürlich zu starken Verlusten führt, können aus den Mengenverhältnissen keine Schlüsse gezogen werden. Die Menge des erhaltenen Fluorenons ist um so größer, je älter die Ansätze sind, und in verhältnismäßig jungen Ansätzen herrscht noch unverändertes 9-Aminofluoren stark vor.

Überblickt man die Gesamtergebnisse, so kommt man zu dem Eindruck, daß die Oxydation des 9-Aminofluorens auf verschiedenen Wegen über Difluorenylamin, Iminofluoren eventuell auch über die hypothetische Verbindung VI schließlich der Hauptsache nach zum Fluorenon führt, während ein Seitenweg vom Difluorenylamin zum Tetrafluorenylhydrazin abzweigt. Um die Verhältnisse zu klären, wäre erforderlich, das Verhalten von Difluorenylaminlösungen gegen Luftsauerstoff zu studieren. Dazu fehlt es aber vorerst noch an einer bequemen und ergiebigen Darstellungsmethode für Difluorenylamin.

Weiter erhebt sich die Frage, ob bei der Oxydation des 9-Aminofluorens nur der Luftsauerstoff beteiligt ist oder ob auch im Äther entstandenes Wasserstoffsuberoxyd bzw. organische Peroxyde eine Rolle spielen. Besonders auffällig war mir die Auffindung von

---

[5]) J. pr. 86, 129 (1912).
[6]) Ann. 456, 156 (1927).
[7]) B. 43 II, 2494 (1910).
[8]) Ann. 447, 204 (1926).

Fluoren unter den Reaktionsprodukten, der ich zunächst sehr skeptisch gegenüberstand. Man könnte daran denken, daß das Fluoren mit dem Ausgangsmaterial eingeschleppt worden sei: 9-Aminofluoren wird dargestellt durch Reduktion von Fluorenonoxim mit Zinkstaub in Eisessiglösung [9]). Als Nebenprodukt entsteht dabei Fluorenalkohol [10]). Nun wird aber im nächsten Kapitel gezeigt werden, daß bei der Darstellung von Fluorenalkohol aus Fluorenon mit Zinkstaub und Eisessig die Reduktion in sehr beträchtlichem Maße über das Ziel hinausschießt und zu Fluoren führt. Es wäre deshalb sehr wohl möglich, daß auch bei der Reduktion von Fluorenonoxim mit Zinkstaub und Eisessig Fluoren gebildet wird. Dessenungeachtet muß ich eine Verunreinigung des von mir angewandten 9-Aminofluoren durch Fluoren für ausgeschlossen erklären, da das salzsaure Salz der Base durch Extraktion mit Äther und Umkristallisieren aus Wasser gereinigt worden war. Die Auffindung von Fluoren unter den Reaktionsprodukten führt mich daher zu dem Schluß, daß bei der Entstehung der aufgefundenen Oxydationsprodukte nicht nur Luftsauerstoff bzw. Wasserstoffsuperoxyd tätig sind, sondern, daß auch eine gegenseitige Einwirkung der aus 9-Aminofluoren im Laufe der Reaktion entstehenden Körper stattfindet, die zur Oxydation des einen Teiles und einer Reduktion des anderen Teiles führt.

Beschreibung der Versuche.

Reines aus Petroläther in Wasserstoffatmosphäre kristallisiertes 9-Aminofluoren wurde in Portionen von ca. 10 g in Erlenmeyerkölbchen mit Natronkalkrohrverschluß gelöst und im zerstreuten Tageslicht [11]) stehen gelassen. Die Lösungen färbten sich ziemlich bald gelb. Nach Verlauf von acht bis zwölf Wochen trat ein Übergang der Farbe nach grün ein. Die Grünfärbung blieb acht bis vierzehn Tage bestehen und schlug dann ziemlich plötzlich — im Verlauf von zwei bis drei Tagen — wieder nach gelb um. Es bildeten sich dabei am Boden der Gefäße kristalline Krusten von Tetrafluorenylhydrazin und dann setzte die Kristallisation des Peroxyds A ein, das sich in gelben Aggregaten oder auch ein-

[9]) J. Schmidt, H. Stützel, B. 41, 1246 (1908).
[10]) A. Kliegl, A. Wünsch, R. Weigele, B. 59, 634 (1926).
[11]) Ich habe auch versucht, die Oxydation durch intensive Belichtung zu beschleunigen, indes wurde dadurch die mir unerwünschte Bildung von Tetrafluorenylhydrazin stark begünstigt.

zelnen schönen, großen Kristallen im Laufe von drei Wochen ausschied. Da beim Erhitzen des Peroxyds mit Lösungsmitteln, auch beim Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre, mehr oder minder Zersetzung eintritt, so konnte die Substanz nicht durch Umkristallisieren für die Analyse gereinigt werden. Ich war vielmehr auf eine mechanische Trennung vom Tetrafluorenylhydrazin (Auslesen der Kristalle) angewiesen. Völlig reines Material ließ sich auf diese Weise jedoch nicht gewinnen. Von Vorteil war der Umstand, daß die Abscheidung des Tetrafluorenylhydrazins eher zu Ende kommt als die des Peroxyds A. Es lassen sich daher reine Kristalle von Peroxyd gewinnen, wenn man fraktioniert kristallisiert. Die letzten Kristallisationen sind dann völlig oder nahezu völlig frei von Tetrafluorenylhydrazin.

0.2073 g Sbst.: 0.6289 g CO_2 0.0889 g H_2O
0.1102 „ „ : 0.3352 „ „ 0.0484 „ „
0,1641 „ „ : 5,6 ccm N (17°, 727 mm)
0.1614 „ „ : 5,4 „ „ (17°, 726 „)

$C_{26}H_{19}O_2N$ Ber. C 82.74, H 5.08, N 3.71
$(C_{26}H_{18}O_2N)_2$ „ „ 82.95, „ 4.82, „ 3.72
$C_{26}H_{17}O_2N$ „ „ 83.17, „ 4.57, „ 3.73
Gef. „ 82.74, „ 4.80, „ 3.71
„ „ 82.96, „ 4.91, „ 3.76

Die Substanz schmilzt in der üblichen Weise im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt unter Gasentwicklung bei 135°. Beim Umkristallisieren aus Chloroform ging der Schmelzpunkt zum Teil beträchtlich herunter; beim Umlösen aus heißem Benzol oder absolutem Alkohol in der Regel etwas in die Höhe. In allen Fällen ist das Umkristallisieren mit erheblichen Verlusten verknüpft, namentlich, wenn größere Portionen umkristallisiert werden, zu deren Lösung einige Zeit mit dem Lösungsmittel erhitzt werden muß. In Alkohol ist die Substanz auch in der Wärme ziemlich schwer löslich; die Uneinheitlichkeit der daraus erhaltenen Kristallisationen ist schon makroskopisch zu erkennen. Die aus der Benzollösung erhaltenen Kristalle verwittern verblüffend schnell, sowie sie aus der Benzolmutterlauge herausgenommen werden; sie scheinen demnach Kristallbenzol zu enthalten.

Beim Zusammenbringen der gepulverten Substanz mit angesäuerter Iodkuliumstärkelösung färbt sich diese schon bei Zimmertemperatur blau. Beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure tritt unter Verflüssigung Umwandlung in Fluorenon ein, worauf in der wässrigen Flüssigkeit Ammoniak nachzuweisen ist.

Benützt man zur Zersetzung der Substanz Titanschwefelsäure, so nimmt die wässrige Flüssigkeit die für Wasserstoffsuperoxyd charakteristische Färbung an. Zur Bestimmung der Wasserstoffsuperoxydmenge, die bei der Zersetzung des Peroxyds gebildet wird, wurden ca. 150 mg fein gepulverte Substanz in dem bekannten Braunsteinbestimmungsapparat mit 100 ccm Wasser, 2 ccm 2/1 n Schwefelsäure und 0,5 g Jodkalium solange erhitzt, bis etwa 50 ccm der Flüssigkeit in die vorgelegten 10 ccm n/10-Thiosulfatlösung überdestilliert waren. Nach dem Erkalten des Destillates wurde dann durch Rücktitration mit n/10-Jodlösung bestimmt, wieviel Jod durch das bei der Reaktion entstandene Wasserstoffsuperoxyd freigemacht worden war. Es verbrauchten:

			Ber. für	
		$\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$Lsg.	$C_{26}H_{18}O_2N$	$C_{26}H_{17}O_2N$
Präparat a)	0.1544 g Sbst.	4.92 ccm	4.13 ccm	8.29 ccm
	0.1426 „ „	4.15 „	3.79 „	7.60 „
Präparat b)	0.1461 „ „	3.85 „	3.88 „	7.79 „
	0.1441 „ „	3.85 „	3.83 „	7.68 „

Beim Erhitzen der Substanz (1 g) im Ölbad auf 115 bis 120° tritt unter Ammoniakentwicklung Verflüssigung ein, die nach zehn Stunden vollständig geworden war. Die erkaltete Schmelze hinterließ beim Aufnehmen mit Alkohol in sehr geringer, eine nähere Untersuchung ausschließender Menge, eine tief rote Substanz, die aus Benzol in dunkelroten Kristallen mit stahlblauem Glanz kristallisierte und bei 261,5 bis 262° schmolz, demnach das Rubicen R. Pummerers[12]) (Sp. 315°), an das ich gedacht hatte, nicht sein konnte. In der alkoholischen Lösung fand sich nichts anderes als Fluorenon vor. Als ich dagegen die Substanz zehn Stunden lang lediglich auf Wasserbadtemperatur erhitzte, trat kein Schmelzen, sondern nur Zusammenbacken unter Farbvertiefung ein. Beim Aufnehmen des Erhitzungsrückstandes in Benzol ging wiederum Fluorenon in Lösung, während ungefähr die Hälfte der angewandten Substanzmenge sich als schwer löslich in kaltem Benzol erwies. Aus der heiß bereiteten Benzollösung kristallisiert dieses Zersetzungsprodukt in schwach gelblichen Kristallen, die durch öfteres Umkristallisieren unter Anwendung von Tierkohle völlig farblos gestaltet werden können. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen fängt die Substanz — das Peroxyd B — in der Gegend von 150° an sich rötlich zu

[12]) B. 45, 297 (1912).

färben, sintert dann stark zusammen und zersetzt sich plötzlich unter lebhafter Gasentwicklung meistens zwischen 165 und 175°, wobei sie sich völlig zu einer roten Schmelze verflüssigt. Der Zersetzungspunkt ist sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens, von der Zerkleinerung des Materials und wohl auch von dem Alter der Präparate. Derselbe Stoff wurde aus dem Peroxyd A neben Fluorenon auch erhalten beim Verreiben mit der fünffachen Menge Eisessig, wobei die Mischung nach wenigen Minuten zu einem dicken Brei gesteht. Da aber auf diese Weise keine vollständige Umsetzung erzielt wurde, habe ich vor dem Absaugen noch zehn Minuten auf 40 bis 50° erhitzt. Aus der Eisessigmutterlauge konnte durch Wasser Fluorenon ausgefällt werden. Außerdem gab die Flüssigkeit Reaktionen auf Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd.

Das Peroxyd B löst sich ziemlich schwer in heißem Benzol, in Alkohol ist es noch schwerer löslich, läßt sich aber auch daraus unzersetzt kristallisieren. Von heißem Eisessig wird es sehr leicht unter vollständigem Zerfall in Fluorenon, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen.

0.1069 g Sbst.: 0.3259 g CO_2 0.0450 g H_2O
0.1419 „ „ : 0.4338 „ „ 0.0596 „ „
0.0733 „ „ : 2.40 ccm N (17°, 744 mm)
0.1284 „ „ : 4.50 „ „ (17°, 731 „)
$C_{26}H_{17}O_2N$ Ber. C 83.17, H 4.57, N 3.73
Gef. „ 83.15, „ 4.71, „ 3.77
„ „ 83.37, „ 4.70, „ 3.97

Der ätherischen Mutterlauge vom Peroxyd A wurden durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure die Substanzen mit basischen Eigenschaften entzogen. Ihre Trennung wird weiter unten beschrieben. Den Rückstand, der sich beim Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung ergab, nahm ich in wenig warmem 96%igem Alkohol auf, wobei in der Regel etwas schwer lösliches Peroxyd B zurückblieb; von demselben Stoff schied sich auch noch etwas beim Erkalten der alkoholischen Lösung ab. In einigen Fällen, in denen sehr wenig davon vorhanden war, ging der gesamte Rückstand der Ätherlösung in den Alkohol und bei der darauffolgenden fraktionierten Kristallisation wurden zunächst Mischkristallisationen erzielt, die neben Peroxyd B viel Fluorenon enthielten. Beim Konzentrieren der Mutterlauge von Kristallisation I folgten dann Gemische von Fluorenon mit einem andern farblosen Körper, der sich später als Fluoren erwies. Die

Trennung wurde durch Behandeln der Mischkristallisationen mit wenig kaltem Alkohol und weiteres fraktioniertes Kristallisieren des in Alkohol schwerer löslichen Anteils aus Alkohol oder Benzin bewerkstelligt. Fluoren wurde durch Mischprobe, Fluorenon durch Schmelzpunkt und Überführung in das Oxim identifiziert.

Beim Schütteln der ätherischen Mutterlauge des Peroxyds A mit verdünnter Schwefelsäure fand fast in allen Fällen die Ausscheidung größerer oder geringerer Mengen von schwerlöslichem Sulfat statt. Waren die Ansätze verhältnismäßig kurze Zeit gestanden, so enthielten sie noch reichliche Mengen Aminofluoren; dementsprechend ergab sich schwerlösliches Aminofluorensulfat. Bei Ansätzen höheren Alters dagegen erfolgte nur eine geringe Sulfatabscheidung. Das ausgeschiedene Salz war nicht gelblichweiß wie das Aminofluorensulfat, sondern orangegelb gefärbt; es lieferte beim Zersetzen mit kalter Natronlauge eine nach völliger Reinigung bei 123½° schmelzende, strohgelbe Base, die beim Erwärmen mit verdünnter Säure leicht zu Fluorenon und Ammoniak hydrolysiert wurde und in Acetonlösung mit Pikrinsäure ein gut kristallisierendes orangefarbenes Pikrat lieferte. Die Vermutung, daß hier Iminofluoren vorliegt, konnte durch direkten Vergleich mit einem nach A. Kliegl[13]) aus Fluorenonoxim hergestelltem Präparat von Iminofluoren bestätigt werden. Das Vorhandensein von Iminofluoren in der schwefelsauren Lösung ist die Ursache, daß diese sich alsbald nach der Abtrennung von der ätherischen Schicht und dem Abfiltrieren des schwerlöslichen Sulfates trübte; so erklärt sich auch, daß ich bei der Isolierung der übrigen basischen Stoffe wiederum Fluorenon, im Laufe der Aufarbeitung entstanden durch Hydrolyse von Iminofluoren, vorfand.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Ammoniak alkalisiert und ausgeäthert. Den Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung kristallisierte ich fraktioniert aus Alkohol, wobei sich zuerst ein relativ schwerlöslicher, in reinem Zustand sogar sehr schwerlöslicher Körper abschied, der sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen von etwa 150° dunkel färbte und in rohem Zustand bei ca. 167° zu einer dunkelgrünen Schmelze verflüssigte. Durch weiteres Umkristallisieren aus Alkohol konnte die ursprünglich stark gelblich gefärbte Substanz nahezu farblos gestaltet werden, wobei der Schmelzpunkt bis auf 183° stieg. Ein Vergleich mit Difluorenylamin, das einerseits nach T. Curtius und K. Kof[14]) durch Reduktion von Fluorenonhydrazin und Natriumamalgam, andererseits nach S. Goldschmidt und L. Reichel[15]) aus Tetrafluorenyl-

[13]) B. 43 II, 2494 (1910).
[14]) J. pr. 86, 129 (1912).
[15]) Ann. 456, 163 (1927).

hydrazin durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak dargestellt worden war, ergab Identität. Die zu niedrige Schmelzpunktsangabe von T. Curtius und K. Kof rührt daher, daß ihr Präparat nicht rein war. Das geht schon aus der Beschreibung der Substanz als fein gelbliche Nadeln hervor. Difluorenylamin kann in reinem Zustand nicht gelblich sein. Aber den von S. Goldschmidt und L. Reichel angegebenen Schmelzpunkt (191°) habe ich bei keinem meiner Präparate erreichen können. Diese schmolzen vielmehr übereinstimmend bei 183°. Zur weiteren Sicherung wurde das Pikrat durch Vereinigung der Komponenten in Benzol oder Eisessiglösung dargestellt, durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt (hiebei ist von der heiß bereiteten Lösung nach dem Filtrieren ungefähr die Hälfte des Lösungsmittels wieder abzudestillieren) und mit Ammoniak wieder zerlegt.

In der Mutterlauge vom Difluorenylamin fand sich nur noch Aminofluoren und Fluorenon vor. Das Aminofluoren wurde aus der konzentrierten Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure ausgefällt. Das Pikrat läßt sich gut aus Benzol umkristallisieren. Die Mutterlauge von der Aminofluorenfällung dunstete ich ein, digerierte den Abdunstungsrückstand mit Ammoniak und schüttelte mit Äther aus. Im Äther fand sich dann das durch Hydrolyse von Iminofluoren entstandene Fluorenon vor.

II. Kapitel.

Versuche zur Stereoisomerie bei 9-Fluorenderivaten.

In der Literatur sind verschiedene Fälle von „Cis-Trans-Isomerie" bei 9-Fluorenderivaten beschrieben. In isomeren Formen sollen auftreten die Diphenylenglykolsäure[16]), das 9-Acetoxyfluoren[17]), die Benzoylverbindung des Fluorenalkohols[18]), 9-Aminofluoren[19]), 9-Methylfluoren[20]) und 9-Methylfluorenalkohol[21]).

Bezüglich der erstgenannten vier Fälle konnten A. Kliegl, A. Wünsch und R. Weigele[22]) nachweisen, daß eine Isomerie nicht besteht. Dagegen war zu Beginn dieser Versuche die Lage der Verhältnisse beim 9-Methylfluorenalkohol noch nicht geklärt.

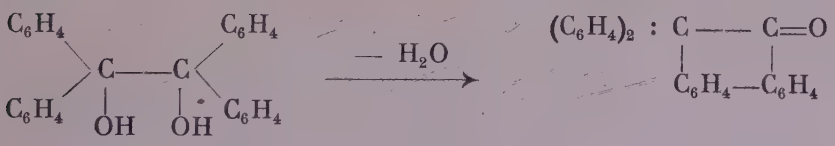
Es war deshalb angezeigt, jeder Beobachtung nachzugehen, die auf das Auftreten von 9-Fluorenderivaten in isomeren Formen hinzudeuten schien. So kam ich dazu, die Reduktion von Fluorenon zu Fluorenalkohol mit Eisessig und Zinkstaub genau zu untersuchen, weil sich gezeigt hatte, daß hier neben dem längst bekannten Fluorenalkohol noch andere Stoffe entstehen, unter denen sich möglicherweise ein Isomeres des Fluorenalkohols befinden konnte. Das Ergebnis war aber ein negatives, wie sogleich näher ausgeführt werden soll. Während diese Versuche im Gang waren, teilten H. Wieland und J. Cerezzo[23]) sowie Naka-

---

[16]) J. Schmidt und K. Bauer, B. 38, 3757 (1905).
[17]) J. Schmidt und R. Mezger, B. 39, 3895 (1906).
[18]) J. Schmidt und H. Stützel, Ann. 370, 19 (1909).
H. Staudinger und A. Gaule, B. 49, 1957 (1916).
[19]) J. Schmidt und H. Stützel, B. 41, 1243 (1908).
[20]) H. Wieland und F. Reindel, B. 55, 3316 (1922).
[21]) H. Wieland und E. Krause, Ann. 443, 132 (1925).
[22]) B. 59, 641 (1926).
[23]) Ann. 457, 249 (1927).

mura[24]) mit, daß das vermeintliche Isomere des 9-Methylfluorenalkohols sich als dessen Äthyläther entpuppt habe[25]).

Reduziert man Fluorenon mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man das Reduktionsprodukt in vorzüglicher Rohausbeute. Beim Umkristallisieren aus Benzol aber wird überraschend wenig Reinprodukt (ca. 55 % der Theorie) erhalten. Versucht man eine zweite Kristallisation durch Konzentrieren der Benzolmutterlauge zu erzielen, so scheiden sich zusammen mit den charakteristischen sechsseitigen Tafeln der Benzolverbindung des Fluorenalkohols nadlige Kristalle ab. Durch mehrmaliges, fraktioniertes Kristallisieren dieser Mischkristallisationen aus Benzol konnten wohl Präparate erhalten werden, in denen die nadlig-kristallisierende Substanz stark angereichert war; sie völlig rein dazustellen, gelang aber erst, als ich dazu überging, diese vorgereinigten Präparate aus Alkohol von ca. 70 Volumenprozent umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 191° gefunden. (Fluorenalkohol 153°). In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz unter Orangerotfärbung auf, während Fluorenalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure Blaufärbung gibt. Nach der Analyse und dem chemischen Verhalten liegt hier Fluorenopinakon (Dibiphenylenäthylenglykol VIII) vor, das kürzlich von M. Gomberg und W. E. Bachmann[26]) durch Reduktion von Fluorenon



VIII. IX.

mittels eines Gemisches von Magnesium und Magnesiumjodid in Äther-Benzollösung dargestellt worden ist (Sp. 190—192°).

Konzentriert man die Benzolmutterlauge von der Mischkristallisation Fluorenalkohol-Pinakon noch stärker, so ist eine weitere Kristallisation nicht mehr zu erreichen, obwohl die Lösung noch beträchtliche Mengen Substanz enthält. Beim Abdunsten des Benzols hinterblieb ein gelber Syrup, der sich der Hauptsache nach

---

[24]) Journ. pharm. soc. Japan 1927, 117 — C 1928 I, 345.

[25]) Da H. Wieland und J. Cerezzo am Eingang ihrer Mitteilungen die Äußerung tun, die Literatur enthalte über sterische Isomerien der Fluorenreihe nurmehr den vor zwei Jahren von H. Wieland und E. Krause verzeichneten Fall des 9-Methylfluorenols, so scheint H. Wieland seine frühere Angabe, auch das 9-Methylfluoren trete in zwei stereoisomeren Formen auf (B. 55, 3316 (1922) — Ann. 343, 132 (1925) nicht mehr aufrecht halten zu wollen.

[26]) Journ. americ. chem. soc. 49, 252 (1927).

in Äther leicht löste. Der kleine Rückstand an kristallinischer Substanz, der sich dabei ergab, wies das eine Mal den Schmelzpunkt des oben erwähnten Pinakons auf, schmolz in einem andern Fall aber erheblich höher und erwies sich hier als das Anhydrilisierungs- und Umlagerungsprodukt des Pinakons (Dibiphenylenphenanthron IX). Auf jeden Fall erhält man davon eine Kleinigkeit, wenn man die ätherische Lösung des gelben Sirups durch langsame Verdunstung in einem Erlenmeyerkölbchen bei gewöhnlicher Temperatur sich konzentrieren läßt. Beim völligen Abdunsten des Äthers ergibt sich aber wieder ein nicht direkt kristallisierbarer Sirup; bei der Behandlung mit Wasserdampf ging dieser immer noch recht beträchtliche Rückstand fast vollständig mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat, das zum Teil schon im Kühler fest wurde, erstarrte ohne Zutun kristallinisch. Hierauf konnte die Substanz leicht als Fluoren identifiziert werden.

Damit war der Verlauf der Einwirkung von Zinkstaub auf Fluorenon restlos aufgeklärt, ohne daß dabei irgendeine Andeutung für Entstehung einer isomeren Form des Fluorenalkohols gefunden werden konnte.

Das Auftreten von cis-transisomeren 9-Fluorenderivaten wäre nur denkbar, wenn die drei Kohlenstoffringe des Fluorens in verschiedenen Ebenen lägen. Bei heteroplanarer Lage der Ringe wäre aber außer der erwiesenermaßen nicht existierenden Cis-transisomerie auch noch eine optische Isomerie möglich, wie H. Wieland und E. Krause[27]) sowie R. Kuhn und P. Jacob[28]) dargelegt haben. In diesem Falle könnten allerdings bei der Darstellung von 9-Fluorenderivaten isomere Formen unmittelbar nicht erhalten werden, weil sich hier stets die Racemverbindungen bilden würden. Über Versuche zur Spaltung von 9-Fluorenderivaten in optisch-aktive Komponenten, ist in der Literatur nichts zu finden, woraus wohl geschlossen werden darf, daß etwaige Bemühungen in dieser Richtung nicht zum Ziel geführt haben. Auch ich kann nur über negative Ergebnisse berichten. Als Versuchsobjekte wurden die Diphenylenglykolsäure und das 9-Aminofluoren gewählt. Von ersterer wurden dargestellt das Strychnin- und das Cinchoninsalz, während 9-Aminofluoren mit 1-Bromcamphersulfonsäure und d-Weinsäure kombiniert wurde. In den drei erstgenannten Fällen konnte nur eine Art von Salz gewonnen werden, wobei die Ausbeuten durchweg so günstig waren, daß eine optische Prüfung von vornherein zwecklos erschien. Auf weniger durchsichtige Verhältnisse stieß ich beim Kombinieren von 9-Aminofluoren mit d-Weinsäure. Dabei wurden

[27]) Ann. 443, 133 (1925).
[28]) B. 28, 1434 (1925).

zwei Salze erhalten, von denen das eine ein kristallwasserfreies neutrales Salz ist. Die Zusammensetzung des andern konnte nicht festgestellt werden, weil die Analysen nicht untereinander übereinstimmten und keine Formel zu errechnen gestatteten; sie zeigten aber doch, daß das Salz bei annähernd gleichem Wasserstoffgehalt erheblich weniger Kohlenstoff enthält, als das oben erwähnte neutrale Salz. Die aus diesen beiden Salzen erhaltenen Präparate von Aminofluoren erwiesen sich als optisch inaktiv.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von Fluorenon mit Zinkstaub und Eisessig.

Die erste allerdings sehr kurze Angabe über die Gewinnung von Fluorenalkohol aus Fluorenon mittels Zinkstaub und Eisessig stammt von W. Kerp[29]). Ich bin bei Ausführung der Reduktion in Anlehnung an die Vorschrift von J. Schmidt und H. Stützel[30]) für die Darstellung von Aminofluoren aus Fluorenonoxim folgendermaßen verfahren:

Zu einer Lösung von 400 g reinem fluorenfreiem Fluorenon in 2900 ccm Eisessig und 145 ccm Wasser wurden in kleinen Portionen unter Umschütteln 580 g Zinkstaub eingetragen. Sodann erhitzte ich zwei Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Aus der heiß vom ungelösten Zink abfiltrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten Fluorenalkohol aus. Der in Lösung gebliebene Rest wurde durch Eingießen der Mutterlauge in 2200 ccm Wasser ausgefällt. Das gesamte Reduktionsprodukt kristallisierte ich nach dem Trocknen aus Benzol um. Über die Trennung des Fluorenalkohols vom Tetraphenylenpinakon und die Aufarbeitung der Restmutterlauge ist bereits Seite 19 bis 20 alles Nötige gesagt worden.

Tetraphenylenpinakon (VIII).

Die aus Alkohol von 70 Volumenprozent erhaltenen nadligen Kristalle verwittern im evakuierten Schwefelsäureexsikkator, enthalten also wahrscheinlich Kristallalkohol. Von dieser Kristallalkoholverbindung wurden aus 400 g Fluorenon 17,6 g (Sp. 191°)

[29]) B. 29, 230 (1896).
[30]) B. 41, 1244 (1908).

erhalten. Für die Analyse wurde ein bei 60 bis 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat verwendet. Mit 70%iger

0.1351 g Sbst.: 0.4272 g CO_2 0.0623 g H_2O
$C_{26}H_{18}O_2$ Ber. C 86.15 H 5.05
Gef. C 86.24 H 5.16.

Schwefelsäure im siedenden Wasserbad behandelt, lagert sich die Substanz in Dibiphenylenphenanthron (Mischprobe) um; beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali zerfällt sie in Fluorenon und Fluorenalkohol, wodurch sich erklärt, daß das Diacetat beim Verseifen mit alkoholischem Kali anstatt des Pinakons ebenfalls Fluorenon und Fluorenalkohol liefert[31]). Die Trennung von Fluorenon und Fluorenalkohol erfolgte durch Erhitzen des Rohproduktes mit viel Wasser und Filtrieren durch ein feuchtes Filter, wobei das geschmolzene Fluorenon auf dem Filter zurückblieb, während sich der Fluorenalkohol in der wässrigen Lösung befand.

Diacetat: 0,3 g Pinakon wurden in 3 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure kristallisierte alsbald das Diacetat aus. Der Schmelzpunkt, der beim Rohprodukt zwischen 230° und 235° lag (C. Gräbe und H. Stind[32]) 237°), ließ sich durch Umkristallisieren der Substanz aus Benzol-Alkohol (4 : 3 Volumenteile) bedeutend steigern. Die gereinigte Substanz schmolz nach vorherigem Verfärben und Zusammensintern zwischen 260 und 265°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens früher oder später, unter Gasentwicklung zu einer tief braunroten Flüssigkeit zusammen. H. Klinger und C. Lonnes[33]) geben als Schmelzpunkt 270° an, bemerken aber dazu, daß der Schmelzpunkt durch die Art des Erhitzens sehr beeinflußt und schon durch geringe Beimengungen stark heruntergedrückt wird.

Salze der Diphenylenglykolsäure.

A. Strychninsalz: 1,18 g Diphenylenglykolsäure und 1,67 g Strychnin wurden zusammen in 100 ccm 96%igem Alkohol heiß gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierten beim Erkalten 2,5 g einheitliches Salz aus, das beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen in der Gegend von 115° (112—118°) infolge lebhafter Gasentwicklung (Entweichen von Alkohol) hochgeht. Beim Konzentrieren der Mutterlauge wurde eine zweite Kristallisation desselben Salzes er-

[31]) H. Klinger und C. Lonnes, B. 29, 2156 (1896).
[32]) Ann. 291, 6 (1896).
[33]) B. 29, 2156 (1896).

halten. Die ursprünglich glänzenden Kristalle wurden im Exsikkator wie auch beim Liegen an der Luft porzellanartig, was vermuten läßt, daß sie Kristallösungsmittel enthalten. Dafür sprechen auch die Analysenergebnisse; diese stimmten leider nicht untereinander überein, so daß die Berechnung einer Formel nicht möglich war. Offenbar waren die Präparate, die zur Analyse kamen, in einem Fall mehr, im andern Fall weniger verwittert. Eine Austreibung des Kristallösungsmittels durch Erwärmen des Salzes im Dampftrockenschrank hat sich als undurchführbar erwiesen, weil dabei, wie die Braunfärbung der Präparate zeigt, Zersetzung eintritt. An dem gleichen Übelstand scheiterte der Versuch, das Salz im evakuierten Schwefelsäureexsikkator vollständig verwittern zu lassen. Auch hierbei macht sich eine Verfärbung des Salzes bemerkbar, ehe Gewichtskonstanz erreicht ist. Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß es bei Zimmertemperatur sehr lange dauert, bis das Kristallösungsmittel völlig abgegeben wird, andererseits setzt offenbar die Verwitterung nach dem Herausnehmen des Salzes aus der Mutterlauge so rasch ein, daß auch die Analysen frischer Präparate keine befriedigenden Ergebnisse lieferten.

B. Cinchoninsalz: 1,47 g Cinchonin und 1,18 g Diphenylenglykolsäure wurden zusammen in 70 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten kristallisierten 2,0 g Cinchoninsalz aus. Aus der Mutterlauge wurden durch Konzentrieren lediglich Kristalle derselben Art erhalten. Nach der Analyse enthält das Salz ½ Molekül Alkohol.

0.1472 g Sbst.: 0.4064 g CO_2 0.0862 g H_2O
0.1319 g Sbst.: 0.3642 g CO_2 0.0799 g H_2O

$C_{19}H_{22}ON_2 . C_{14}H_{10}O_3 . ½C_2H_6O$

Ber. C 75.10 H 6.50
Gef. C 75.29 H 6.55
Gef. C 75.31 H 6.78.

Salze des 9-Aminofluorens.

A. 1-Bromcamphersulfonsaures Salz: 0,95 g Aminofluoren wurden zusammen mit 1,6 g 1-Bromcamphersulfonsäure in 10 bis 12 ccm säurefreiem Essigester ohne Erwärmen gelöst. Nach einiger Zeit kristallisieren 1,5 g Salz aus, die zum Zweck der Analyse aus 50 ccm Wasser umkristallisiert wurden. Dasselbe Salz entstand, als ich 0,95 g Aminofluoren und 1,6 g 1-Bromcamphersulfonsäure mit 20 ccm Wasser in der Reibschale innig verrieb, absaugte, mit Wasser auswusch, auf Ton trocknete und mit Äther auszog; es blieben 1,8 g Salz zurück, die aus Wasser umkristallisiert wurden.

0.1150 g Sbst.: 0.2290 g CO_2 0.0598 g H_2O.
0.1287 g im Schwefelsäureexsikkator getrocknetes Salz ergaben:

0.2565 g CO_2 0.0669 g H_2O

$C_{10}H_{15}O_4BrS \cdot C_{13}H_{11} \cdot H_2O$

Ber. C 54.10 H 5.52
Gef. C 54.31 H 5.71
Gef. C 54.35 H 5.82.

B. Weinsaure Salze: 8 g Aminofluoren und 6,62 g d-Weinsäure wurden gemeinsam in 250 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich 5,9 g glänzende Nadeln ab. Die Kristallisation erwies sich aber als nicht einheitlich; denn ein Teil der Nadeln verwitterte im Exsikkator, der andere blieb blank. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt bei Anwendung der doppelten Menge d-Weinsäure, desgleichen beim Vermischen heißer Lösungen von Seignettesalz (1 Mol) und essigsaurem Aminofluoren (2 Mol). Beim Umlösen der Mischkristallisation in Wasser aber wurde ein einheitliches, nicht verwitterndes Salz erhalten, das nach der Analyse kristallwasserfreies, neutrales, weinsaures Aminofluoren darstellt.

0.1271 g Sbst.: 0.3274 g CO_2 0.0648 g H_2O

$2(C_{13}H_{11}N) \cdot C_4H_6O_6$ Ber. C 70.28 H 5.51
Gef. C 70.26 H 5.70.

Die aus diesem Salz mittels Ammoniak abgeschiedene Base wurde in essigsaurer Lösung polarisiert; sie erwies sich als optisch inaktiv.

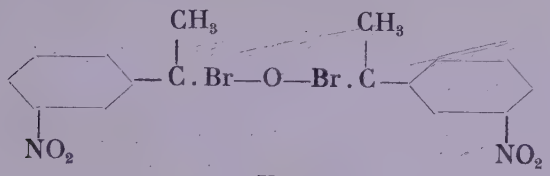
Aus den beiden Mutterlaugen schieden sich nach dem Konzentrieren langsam kreideweiße, kugelige Aggregate, bestehend aus feinen, dicht angeordneten Nädelchen ab, die lebhaft an Pilzwucherungen erinnerten. Über die Zusammensetzung dieses zweiten Salzes konnte keine Klarheit gewonnen werden, da die Analysenergebnisse ziemlich stark differierten. Eine Trocknung des Salzes im Wasserbadtrockenschrank erwies sich als unmöglich, da hiebei Zersetzung (Bräunung) eintrat. Bei dem Versuch, das Salz aus 90- oder 96%igem Alkohol umzukristallisieren — es löst sich darin nur wenig davon auf — trat Umwandlung in das vorstehend beschriebene neutrale, wasserfreie Salz ein; andererseits habe ich den Eindruck, daß dieses bei längerem Erhitzen der wässrigen Lösung wieder in das leichter lösliche Salz unbekannter Zusammensetzung übergeht. Es muß noch bemerkt werden, daß hiebei auch wenn nicht bis zum Sieden erhitzt, sondern nur auf dem Wasserbad erwärmt wird, in untergeordnetem Maße eine Zersetzung eintritt. Die Lösungen färben sich gelb, trüben sich und scheiden schließlich unbedeutende Mengen bräunlichgelber, amorpher Substanz ab.

Die aus dem weinsauren Salz unbekannter Zusammensetzung durch Ammoniak freigemachte Base war ebenfalls optisch inaktiv.

III. Kapitel.

2-Methyl-5-nitrobenzaldehyd.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf m-Nitrobenzalchlorid(bromid) entstehen neben dem normalen Umsetzungsprodukt, dem Acetal, die Alkyläther des 3-Nitro-4-äthoxy und 6-Äthoxybenzylalkohols [34]). Diese Beobachtung ist bist jetzt vereinzelt geblieben. B. v. Klitzing [35]) hat ohne Erfolg versucht, 3-Nitro-4-methyl-benzalchlorid und m-Nitro-anisalchlorid in gleicher Weise mit alkoholischem Alkali in Reaktion zu bringen. Auf der Suche nach Analogiefällen war ich zunächst bemüht, durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf m-Nitroacetophenon zu dessen Ketobromid zu gelangen, ein Unternehmen, mit dem sich schon G. Balz [36]) vergeblich beschäftigt hat. An Stelle des erwarteten Ketobromids hatte Balz, der die Einwirkung des Phosphorpentabromids auf das Keton in Benzollösung bei Zimmertemperatur vornahm, in vorzüglicher Ausbeute einen Stoff erhalten, den er auf Grund seiner Analyse für α-α'-Di(3-nitrophenyl)-α-α'-Dibromäthyläther X ansprach.

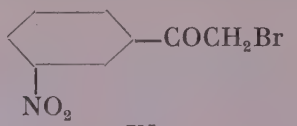


X.

In der Hoffnung, daß diese Substanz vielleicht dazu zu bringen wäre, mit Phosphorpentabromid unter Bildung des Ketobromids weiter zu reagieren, habe ich den Balz'schen Versuch wiederholt, mit der Abänderung, daß die mit der erforderlichen Menge Phos-

[34]) A. Kliegl und W. Hölle, B. 59, 901 (1926).
[35]) Dissertation Tübingen 1915, 36.
[36]) Dissertation Tübingen 1922, 43.

phorpentabromid versetzte Benzollösung des m-Nitroacetophenons längere Zeit erwärmt wurde, wobei so viel Benzol zur Anwendung kam, daß schließlich vollkommene Lösung erfolgte. Das dabei erzielte Ergebnis unterschied sich aber vom Befunde Balz nur insofern, als neben der von Balz beschriebenen, in einer Ausbeute von ca. 65 % entstandenen Verbindung noch m-Nitrobenzoesäure isoliert werden konnte. Bei der Analyse der Balzschen Substanz zeigte sich aber, daß Balz sein Ergebnis infolge einer Fehlanalyse unrichtig gedeutet hatte. Die Substanz hat die Zusammensetzung $C_8H_6O_3NBr$ (nicht $C_{16}H_{14}O_5N_2Br_2$) [37]) und ist identisch mit dem von H. Hunnius [38]) durch Nitrieren von w-Bromacetophenon erhaltenen Nitroacetophenonbromür (XI). Phosphorpentabromid tauscht



XI.

also bei der Einwirkung auf Nitroacetophenon nicht Brom gegen Sauerstoff aus, sondern wirkt lediglich auf die Methylgruppe substituierend ein.

$$NO_2 . C_6H_4 . CO . CH_3 + PBr_5 = NO_2 . C_6H_4 . CO . CH_2Br + HBr + PBr_3$$

Die Entstehung von m-Nitrobenzoesäure ist wohl so zu erklären, daß w-Brom-nitroacetophenon durch den bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff („in statu nascendi"?) in Brommethyl (nicht nachgewiesen) und m-Nitrobenzoylbromid, das bei der Aufarbeitung des Produkts in m-Nitrobenzoesäure überging, gespalten wird [39]).

$$NO_2 . C_6H_4 . CO . CH_2Br + HBr = NO_2 . C_6H_4 . COBr + CH_3Br$$

Gegen Phosphorpentachlorid erwies sich m-Nitroacetophenon sehr widerstandsfähig. Auch bei längerem Erwärmen der beiden miteinander in Reaktion zu bringenden Stoffe in Benzol blieb der

[37]) 0.1000 g Sbst.: 0.1449 g CO_2 0.0245 g H_2O
0.1611 „ „ : 8.45 ccm N (22°, 732 mm)
0.1678 „ „ : 0.1291 g AgBr
$C_8H_6O_3NBr$ Ber. C 39.36, H 2.46, N 5.74, Br 32.76.
Gef. C 39.51, H 2.74, N 5.85, Br 32.77.

[38]) B. 10, 2008 (1877).

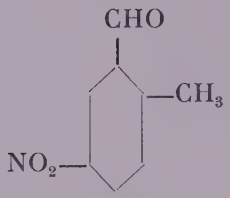
[39]) Leitet man durch eine siedende Lösung von w-Brom-nitroacetophenon in Benzol Bromwasserstoff, so findet keine Bildung von m-Nitrobenzoesäure bzw. m-Nitrobenzoylbromid statt!

überwiegende Teil des m-Nitroacetophenons unverändert. Als einziges Umsetzungsprodukt konnte nur etwas m-Nitrobenzoesäure erhalten werden, woraus zu schließen ist, daß auch hier das Phosphorhalogenid auf die Ketogruppe nicht einwirkt, sondern soweit es überhaupt angreift, in der Methylgruppe Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Das noch nicht in der Literatur beschriebene w-Chlor-nitroacetophenon ist aber offenbar der Spaltung durch Halogenwasserstoff viel leichter zugänglich als die Bromverbindung und konnte deshalb bei meinen Versuchen gar nicht abgefaßt werden.

Nachdem sich so als unmöglich erwiesen hatte, auf dem eingeschlagenen Wege zum Ketochlorid oder Bromid des m-Nitroacetophenons zu gelangen, habe ich versucht, den o-Toluylaldehyd zu nitrieren, um aus dem Nitrierungsprodukt ein Aldehydchlorid oder Bromid zu gewinnen und dieses auf sein Verhalten gegen alkoholisches Alkali zu prüfen. Indes kam dieser letztere Programmpunkt aus dem Grunde nicht zur Ausführung, weil die Beschaffung der für die Durchführung dieser Untersuchung erforderlichen, größeren Materialmengen zu zeitraubend und kostspielig war. Schon bei der Darstellung des o-Toluylaldehyds werden nur sehr bescheidene Ausbeuten erhalten. Am besten hat sich noch das Verfahren von L. Gattermann und F. Maffiszolli[40]) bewährt, nachdem ich bis zu 17,4 % der Theorie an Reinprodukt erhielt[41]). Die Nitrierung des Aldehyds in konzentriert schwefelsaurer Lösung verläuft zwar glatt, führt aber zu einem Gemisch von zwei Isomeren, deren Trennung naturgemäß wiederum Verluste bedingt. Ein weiterer Materialverbrauch war verursacht dadurch, daß erst die Konstitution des Isomeren bestimmt werden mußte. Die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen reizten derart das Interesse, daß es mir nicht schwer fiel, die noch zur Verfügung stehenden Mengen Nitrotoluylaldehyd, die für die Durchführung des ursprünglichen Planes doch nicht ausgereicht hätten, für die weitere Verfolgung dieser Beobachtungen zu opfern.

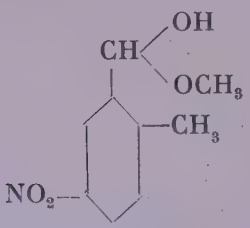
Von den beiden bei der Nitrierung des o-Toluylaldehyds entstehenden Isomeren bildet sich das höherschmelzende und leichter lösliche nur in geringer Menge. Insofern liegen günstige Umstände für die Reindarstellung des Hauptproduktes der Nitrierung des 2-Methyl-5-nitro-benzaldehyds XII vor. Andererseits wird die Trennung der Isomeren und der Überblick über die Verhältnisse dadurch erschwert, daß die beiden Nitrotoluylaldehyde miteinander eine nur wenig über Zimmertemperatur schmelzende

[40]) B. 36, 4152 (1913).
[41]) L. Gattermann und F. Maffiszolli geben l. c. an, das Verfahren gebe 45% der theoretisch möglichen Ausbeute.

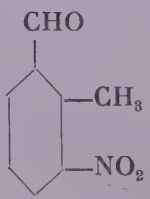


XII.

Molekularverbindung oder Mischkristalle geben, und daß fernerhin das in größerer Menge entstehende Isomere bei mehrmaligem Kristallisieren aus Methylalkohol — dem am besten zum Kristallisieren brauchbaren Lösungsmittel — eine allerdings ziemlich unbeständige Verbindung mit einem Molekül Methylalkohol liefert, die auffälligerweise höher schmilzt (72°) als die methylalkoholfreie Substanz (55,5° — 56°)[42]). Während man dadurch zunächst den Eindruck bekommt, die Zahl der bei der Nitrierung entstandenen Isomeren sei größer, als es tatsächlich der Fall ist, liegt andererseits eine Verwechslung des zweiten Isomeren, des 2-Methyl-3-nitro-benzaldehyds XIV mit der 5-Nitroverbindung nahe, da sich



XIII.



XIV.

der Schmelzpunkt der letzteren, sofern sie frei von Methylalkohol ist, von dem des Isomeren (58°—58,5°) nur wenig unterscheidet[43]).

Die Konstitution der beiden isomeren Nitrotoluylaldehyde ergab sich daraus, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure 2-Methyl-

[42]) Der hohe Schmelzpunkt der Methylalkoholverbindung läßt die Vermutung aufkommen, daß der Methylalkohol in der Substanz nicht in Form von Kristallösungsmittel enthalten ist, sondern, daß es sich hier um ein Alkoholat von der Art des Chloralalkoholats handelt. XIII.

[43]) Es muß übrigens mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auch der 3-Nitrotolluylaldehyd eine Methylalkoholverbindung liefert; denn ich habe einmal beim Umkristallisieren der Verbindung aus Methylalkohol Kristalle von ganz anderem Habitus erhalten, die bei 39° schmolzen, beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure aber wieder in die bei 58—58,5° schmelzende Form übergingen. Aus Materialmangel war ich verhindert, zu klären, welche Bewandtnis es mit dem bei 39° schmelzenden Präparat hat.

5-nitrobenzoesäure bzw. 2-Methyl-3-nitrobenzosäure erhalten wurden. Diese beiden Säuren sind bereits von O. Jacobsen und F. Wierß[44]) durch Einwirkung von kalter, rauchender Salpetersäure auf o-Toluylsäure dargestellt worden.

Von dem 3-Nitro-isomeren habe ich in reinem Zustand nur so geringe Mengen erhalten, daß auf seine weitere Untersuchung verzichtet werden mußte.

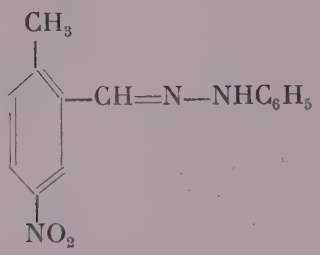
Zur Charakterisierung des 5-Nitro-toluylaldehyds habe ich das Phenylhydrazon dargestellt. Dieses tritt in zwei Formen auf, einer gelben und einer roten, die sich beliebig ineinander umwandeln lassen. Kristallisiert man das Phenylhydrazon aus Alkohol um, so erhält man es in Form tiefroter Nadeln. Aus heißer Benzollösung scheidet es sich zunächst ebenfalls in der roten Form ab, sofern die Lösung konzentriert genug ist. Bei weiterem Erkalten der Lösung erscheinen aber gelbe Kristalle, die die roten vollkommen aufzehren. Offenbar ist in Alkohol und mäßig warmem Benzol die rote Form die schwerer lösliche, während in Benzol von Zimmertemperatur die gelbe Form schwerer löslich ist, deshalb setzt, nachdem bei einer bestimmten Temperatur die Lösung in bezug auf beide Formen den Sättigungszustand erreicht hat, die Kristallisation der gelben Form ein. Durch deren Auscheidung wird aber die Lösung in bezug auf die rote Form ungesättigt, weshalb die bei höherer Temperatur bereits zur Ausscheidung gekommenen roten Kristalle wieder in Lösung gehen. Beide Formen weisen den gleichen Schmelzpunkt auf, da sich zunächst die gelbe Modifikation beim Erhitzen, wie die Vertiefung der Farbe zeigt, in die rote umlagert. Auch beim Aufbewahren vertieft sich die Farbe der gelben Kristalle, wobei diese matt werden. Die gelbe Modifikation ist also labil.

Fügt man aber zu einer gut gekühlten alkoholischen Lösung des Aldehyds Phenylhydrazin, so kristallisiert ein vollkommen farbloses Produkt aus. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man dieses für ein Additionsprodukt von Phenylhydrazin an den Aldehyd anspricht. Bringt man diese Substanz durch Erwärmen in Alkohol in Lösung, so erfolgt sofort Hydrazonbildung. Eine Analyse des „Additionsproduktes" war nicht möglich, da die Substanz sofort nach dem Absaugen anfängt, sich rot zu färben.

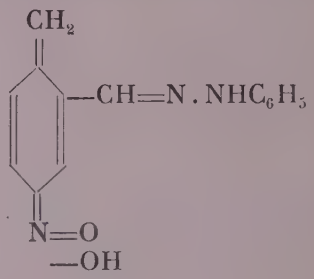
Es ist vielleicht naheliegend, das Auftreten von zwei verschiedenfarbigen Formen des Phenylhydrazons mit der gegenseitigen Stellung von Nitro-, Methyl- und Aldehydgruppe direkt in Zusammenhang zu bringen, aber ich bin doch zu dem Ergebnis gekommen, daß dies nicht angängig ist. Es sind hier verschiedene Isomerie- bzw. Desmotropiemöglichkeiten denkbar. Die Nitro-

[44]) B. 16, 1957 (1883).

nitronsäuredesmotropie XV und XVI muß ausgeschlossen werden, weil in diesem Falle die Form mit der intensiveren Farbe alkali-

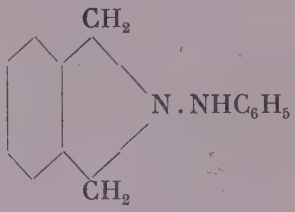


XV.

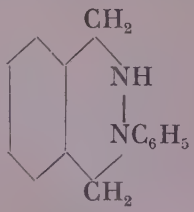


XVI.

löslich sein müßte, was nicht der Fall ist. Ebenso muß der Gedanke an eine Isomerisation infolge Ringschlusses zu einem Dihydroindol XVII oder Tetrahydrophtalacinderivat XVIII abge-

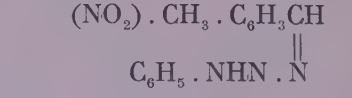


XVII.

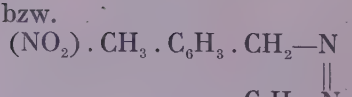


XVIII.

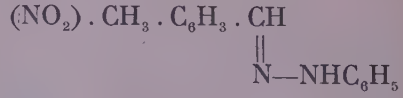
lehnt werden, weil diese ringförmigen Verbindungen basische Eigenschaften haben müßten und in ihren Formeln die Körperfarbe nicht begründet ist. Weiter könnte in Betracht kommen Stereoisomerie (Syn-anti-form XIX und XX) und Hydrazon-azo-



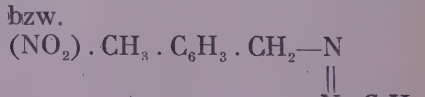
bzw.



XIX.



bzw.



XX.

desmotropie (XXI und XXI), von denen ich die letztere bei der leichten Überführbarkeit der beiden Formen ineinander für das

$$(NO_2) . CH_3 . C_6H_3 . CH = N . NH . C_6H_5$$

XXI.

$$(NO_2) . CH_3 . C_6H_3 . CH_2 . N = N . C_6H_5$$

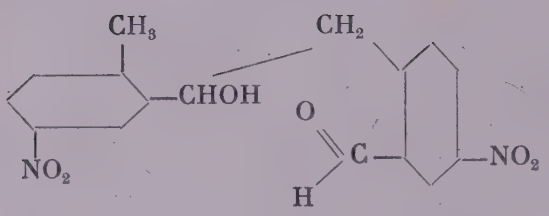
XXII.

wahrscheinlichste halte. Der gelben Form wäre demnach die Hydrazonkonstruktur XXI, der roten die Azostruktur XXII zuzusprechen.

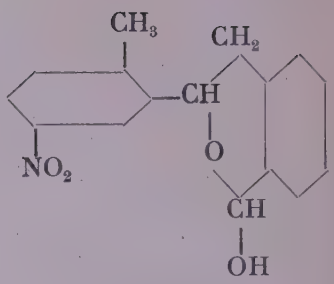
Ursprünglich hatte ich die Absicht, die Oxydation des 5-Nitrotoluylaldehyds zum Zweck des Konsitutionsbeweises mittels Cannizaroscher Reaktion durchzuführen. Bei der Einwirkung von 10%iger wässriger Kalilauge auf den Aldehyd tritt diese Reaktion aber nicht ein. Der Aldehyd verwandelt sich vielmehr der Hauptsache nach in ein Dimeres ($C_{16}H_{14}O_2N_2$). In geringer Menge wird daneben eine Säure erhalten, die nicht 2-Methyl-5-nitro-benzoesäure ist. Sie hat die Eigentümlichkeit, nach dem Ausfällen aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäure beim Verweilen in der sauren Flüssigkeit rascher beim Erhitzen mit ihr, alkaliunlöslich zu werden. Die alkaliunlösliche Substanz hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_2N_2$. Der dem Nitrotoluylaldehyd entsprechende Alkohol konnte zwar aufgefunden werden, war aber nur in sehr unbedeutender Menge entstanden.

Der Gedanke, daß hier durch das Alkali im wesentlichen eine Benzoinkondensation veranlaßt worden sei, mußte abgelehnt werden, weil das Verhalten des Hauptproduktes der Reaktion, des erwähnten Dimeren des Aldehyds, nicht dem eines Benzoins entspricht. Zwar reagiert es mit Phenylhydrazin [45]) und Anilin; daß es Fehlingsche Lösung nicht reduziert, könnte allenfalls noch mit der Schwerlöslichkeit der Substanz in Wasser entschuldigt werden. Nicht aber mit der Benzoinformel in Einklang zu bringen, ist der Befund, daß bei der Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen durch Salpetersäure ein farbloser Körper entsteht, der identisch ist mit dem erwähnten alkaliunlöslichen Nebenprodukt ($C_{16}H_{12}O_2N_2$), das bei der Einwirkung von Kalilauge auf den Nitrotoluylaldehyd aufgefunden worden war. Diese Verhältnisse können auf folgende Weise befriedigend erklärt werden: Unter der Einwirkung von wässrigem Alkali erleidet der Nitrotoluylaldehyd eine Art Aldolkondensation, wobei die Methylgruppe in die Aldehydgruppe eines zweiten Moleküls eingreift. Es entsteht dadurch 3-4'-Dinitro-6-methyl-7-oxydibenzyl-2-aldehyd (XXIIIa),

[45]) Da das Phenylhydrazon unangenehme Eigenschaften aufwies, habe ich auf seine Bearbeitung verzichtet und das Anil dargestellt, um das Vorhandensein einer Carbonylgruppe nachzuweisen.



XXIII a

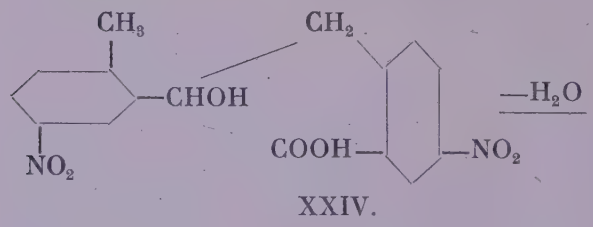


XXIII b

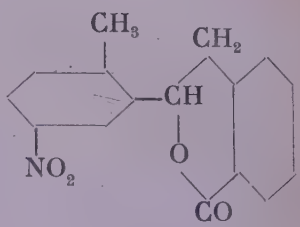
ein δ-oxyaldehyd, für den allenfalls auch die Cyklo-oxo-formel (XXIII b) in Betracht gezogen werden kann. Dieser geht in untergeordnetem Maße mit noch unverändertem Nitrotoluylaldehyd die Cannizarosche Reaktion ein, wobei letzterer zum Alkohol reduziert und der Aldehyd des Dibenzylderivats zur entsprechenden Säure oxydiert wird (XXIV). Diese Säure spaltet, sobald sie aus dem Salz

$$(C_{15}H_{13}O_5N_2)CHO + (C_7H_6O_2N) \,.\, COH + KOH =$$
$$(C_{15}H_{13}O_5N_2) \,.\, COOK + (C_7H_6O_2N) \,.\, CH_2OH$$

in Freiheit gesetzt wird, als δ-Oxysäure leicht Wasser ab unter Übergang in das Lakton (XXV).



XXIV.



XXV.

Beschreibung der Versuche.

Nitrierung des o-Toluylaldehyds.

In eine Auflösung von 27 g Salpeter in 300 g konzentrierter Schwefelsäure, die mittels Eiskochsalzkältmischung abgekühlt ist, läßt man unter Turbinieren 35 g reinen o-Toluylaldehyd so lang-

sam eintropfen, daß die Temperatur des Nitriergemisches — 5 ° C nicht übersteigt. Nachdem aller Aldehyd eingetragen ist, nimmt man das Nitriergefäß aus der Kältemischung heraus, läßt noch zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, ehe man die Mischung unter lebhaftem Rühren in dünnem Strahl auf 1 kg Eis gießt. Das Nitrierungsprodukt scheidet sich dabei in weißlichen Flocken ab, kann aber von der sauren Flüssigkeit nicht durch Absaugen getrennt werden, weil es während des Absaugens auf der Nutsche zusammenschmilzt. Es ist deshalb in Äther aufzunehmen. Die von der sauren Flüssigkeit abgetrennte ätherische Lösung wird mit wässriger Soda gewaschen, wodurch unbedeutende Mengen 2-Methyl-5-nitro-benzoesäure entfernt werden, und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein braunes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Es geht bei einem Druck von 15 mm bei ca. 100 ° über. Das hellgelbe Destillat erstarrt nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur zu einem dicken Kristallbrei. Versucht man aber die flüssig bleibenden Anteile durch Absaugen zu entfernen, so schmelzen die Kristalle wieder auf der Nutsche. Deshalb ist das gesamte Destillat in wenig Methylalkohol aufzunehmen. Bei 0 ° kristallisiert dann etwa die Hälfte (15 g) in farblosen Nadeln aus. Durch weiteres Kühlen der Mutterlauge in einer Kältemischung können nochmals etwa 3 g derselben Substanz erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieses Produktes ist zunächst unscharf und liegt bei ca. 45 °. Durch mehrmaliges Kristallisierenlassen aus einer Mischung von 8 Volumenteilen Methylalkohol und 2 Volumenteilen Petroläther (Sdp. 40 bis 60 °) bei 0 ° läßt sich der Schmelzpunkt schließlich bis auf 72 ° steigern. Die nadligen Kristalle, die man so erhält, weisen aber beim Liegen im evakuierten Schwefelsäureexsikkator schon nach kurzer Zeit (2—3 Stunden) Verwitterungserscheinungen auf, wobei der Schmelzpunkt wieder unscharf wird und heruntergeht. Begleitet sind diese Verwitterungserscheinungen von einer Gewichtsabnahme, die mehrere Tage andauert und nach Erreichung der Gewichtskonstanz der Abgabe von 1 Molekül Methylalkohol entspricht. Die Substanz weist dann einen Schmelzpunkt von 55,5 °

0.1751 g Sbst.: 0.0290 g Gewichtsabnahme
$C_8H_7O_3N + CH_4O$ Ber. CH_4O 16.25
Gef. CH_4O 16.56.

bis 56 ° auf. Dieser ändert sich auch nicht mehr, wenn man die Verbindung aus Äther umkristallisiert, wobei zunächst bei gewöhnlicher Temperatur in Äther zu lösen und dann ein Teil des Äthers abzudestillieren ist. Der Körper ist in Äther mäßig, in

Benzinkohlenwasserstoffen schwer, in Methylalkohol ziemlich leicht und in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0.1347 g Sbst.: 0.2884 g CO_2, 0.0538 g H_2O
0.1217 g Sbst.: 9,3 ccm N (18°, 729 mm)
$C_8H_7O_3N$ Ber. C 58.16 H 4.27 N 8.49
Gef. C 58.39 H 4.47 N 8.59.

Oxydation zu 2-Methyl-5-nitro-benzoesäure: 0,2 g Aldehyd wurden mit einer Mischung von 1 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und 2 ccm Wasser 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei der gesamte Aldehyd in Lösung ging. Beim Erkalten kristallisierte die entsprechende Säure aus (0,2 g); sie schmolz roh bei 177°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 10%igem Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 179° erhöht werden. Denselben Schmelzpunkt geben O. Jacobsen und F. Wierß[46]) für die 2-Methyl-5-nitro-benzoesäure an. Zum Vergleich wurde diese nach der Angabe der genannten Autoren durch Nitrieren von o-Toluylsäure bereitet. Die Identität wurde durch Mischprobe erwiesen.

In der methylalkoholischen Mutterlauge dieses Produktes blieben noch sehr wesentliche Mengen des 5-Nitrotoluylaldehyds zurück; sie konnten aber nicht ohne weiteres durch Kristallisieren abgeschieden werden; denn beim Konzentrieren der Mutterlauge erhält man auch bei Zuhilfenahme einer Eis-Kochsalzkältemischung nur ölige Ausscheidungen. Da offensichtlich ein Gemisch von Isomeren vorlag, habe ich deren Trennung durch eine fraktionierte Destillation mit Wasserdampf zu erreichen gesucht. Die ölig übergehende Substanz erstarrt nun allerdings beim Abkühlen der Destillate in Eiswasser kristallinisch. Auch scheiden sich hierbei die in dem heißen Wasser gelösten Anteile in Form langer Nadeln aus. Indes ist eine Trennung der Isomeren auf diesem Wege nicht zu erreichen, obwohl die später übergehenden Anteile, insbesondere die aus der wässrigen Lösung beim Abkühlen auskristallisierenden Nadeln einen höheren Schmelzpunkt aufweisen als die zuerst übergegangenen Anteile. Es wurden deshalb die nadeligen Kristalle von dem erstarrten Öl so gut als möglich mechanisch geschieden. Die ersteren konnten nach dem Trocknen im Exsikkator aus der erwähnten Methylalkoholpetroläthermischung umkristallisiert werden. Sie erwiesen sich als 5-Nitrotoluylaldehyd. Das erstarrte Öl aber verflüssigte sich bei einigem Verweilen bei Zimmertemperatur wieder. Der Winter-

[46]) B. 16, 1958 (1883).

kälte ausgesetzt, erstarrte es abermals unter Bildung von Kristallen, die schon äußerlich durchaus verschieden waren von denen des 5-Nitro-toluylaldehyds; sie schmolzen nach dem Absaugen auf einem mit Eiskochsalzkältemischung gekühlten Trichter und dem Abpressen auf Ton bei 28°, lieferten aber beim Umlösen wiederum eine Kristallisation von 5-Nitrotoluylaldehyd. Die Mutterlauge davon ließ ich langsam unter einer Glasglocke über Schwefelsäure sich konzentrieren, setzte sie dann wieder der Winterkälte aus, wobei sich eine zweite Kristallisation einstellte, bestehend aus großen, prismatischen Kristallen, die bei 58—58,5° schmolzen. Versucht man diese Kristalle zum Zweck der Mischprobe mit 5-Nitrotoluylaldehyd zu verreiben, so tritt sofort Verflüssigung ein. Eine Identität ist demnach ausgeschlossen. Die bei 58—58,5° schmelzende Substanz weist ebenfalls die Zusammensetzung eines Nitrotoluylaldehyds auf. Für die Analyse wurde sie noch einmal aus wasserfreiem Methylalkohol und Petroläther (8 : 2) umgelöst, wobei wegen der großen Löslichkeit zum Zweck der Wiederabscheidung der Substanz in Kältemischung abgekühlt werden mußte.

0.0900 g Sbst.: 0.1911 g CO_2 0.0365 g H_2O
0.1035 g Sbst.: 7.80 ccm N (18°, 740 mm)
$C_8H_7O_3N$ Ber. C 58.16 H 4.27 N 8.49
Gef. C 57.90 H 3.54 N 8.62.

Daß hier 2-Methyl-3-nitrobenzaldehyd (XIV) vorliegt, konnte aus dem Ergebnis der Oxydation mit Salpetersäure geschlossen werden. Diese wurde in der gleichen Weise wie bei dem 2-Methyl-5-nitro-benzaldehyd durchgeführt; sie ergab eine Säure, die bei 145° schmolz und sich identisch erwies mit der bei der Nitrierung von o-Toluylsäure nach O. Jacobsen und F. Wierß[47]) als Nebenprodukt entstandenen 2-Methyl-3-nitro-benzoesäure.

Phenylhydrazon des 2-Methyl-5-nitro-benzaldehyds (XXI und XXII).

Gibt man zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 0,62 g 2-Methyl-5-nitro-benzaldehyd in 5 ccm Alkohol 0,4 g Phenylhydrazin, so tritt zunächst keine Färbung der Lösung ein; diese erstarrt vielmehr zu einem Filzwerk farbloser Nadeln, die sich sofort nach dem Absaugen rot färben (Sp. ca. 105°). Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen auf die Isolierung dieser Sub-

[47]) B. 16. 1958 (1883).

stanz — vermutlich eine Additionsverbindung — verzichtet. Beim Erwärmen der Mischung geht sie leicht wieder in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine gelbrote Farbe annimmt. Es wurde etwa eine Minute im Sieden erhalten — beim Erkalten kristallisierten 0,76 g tiefrote Nadeln aus, die sich gut aus Alkohol umkristallisieren ließen. Aufgefallen ist dabei, daß die heiße alkoholische Lösung eine rein gelbe Farbe zeigt. Die Substanz schmilzt unter schwacher Gasentwicklung bei 155°. Der Schmelzpunkt kann aber je nach Art des Erhitzens etwas höher oder tiefer gefunden werden. Die roten Kristalle werden beim Übergießen mit

0.1687 g Sbst.: 0.4074 g CO_2 0.0790 g H_2O
0.1347 g Sbst.: 19,60 ccm N (17°, 736 mm)
$C_{14}H_{18}O_2N_8$ Ber. C 65.85 H 5.14 N 16.47
Gef. C 65.86 H 5.24 N 16.59.

Benzol sofort rein gelb. Über die Erscheinungen beim Umkristallisieren der Substanz aus Benzol und über das Verhalten der gelben Modifikation beim Erhitzen und beim Aufbewahren, ist bereits Seite 29 berichtet worden.

Einwirkung von 10%iger Kalilauge auf 2-Methyl-5-nitrobenzaldehyd.

0,8 g fein gepulverter Aldehyd wurden mit 5 ccm 10%iger Kalilauge drei Tage lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln digeriert. Dabei färbte sich nicht nur die Flüssigkeit mehr oder weniger bräunlich, sondern auch die nicht gelöste Substanz wurde voluminöser, so daß sich schließlich ein breiartiges Gemisch ergab. Dann wurde nach Zusatz von 5 ccm Wasser abgesaugt. Das Filtrat wurde nach dem Ausschütteln mit Äther angesäuert, wobei sich eine braune, harzige Säure ausschied, die erst nach mehrstündigem Stehen der sauren Flüssigkeit soweit fest wurde, daß sie abfiltriert werden konnte (K).

Das in der Kalilauge Unlösliche wurde zunächst mit Wasser ausgekocht, wobei ein Teil der Substanz in Lösung ging. Aus der filtrierten Lösung schied sich wiederum auf Zusatz von Mineralsäure eine ähnliche, aber viel hellere Säure (W) ab, deren Aufarbeitung unten besprochen wird. Der wasserunlösliche Anteil, die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, wurde nach dem Trocknen mit dem, was der oben erwähnte ätherische Auszug beim Abdestillieren hinterließ, vereinigt und in heißem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten der Benzollösung schied sich der größte Teil in

radial angeordneten Nädelchen wieder aus. Eine kleine Menge derselben Substanz wurde aus der konzentrierten Mutterlauge erhalten. Ausbeute insgesamt: 0,45 bis 0,5 g.

Die Substanz 3-4'-Dinitro-6-methyl-7-oxy-dibenzyl-2-aldehyd (XXIII) ist nur mäßig löslich in Äther und heißem Benzol, schwer in Alkohol, leicht in heißem Eisessig; zum Umkristallisieren kann auch 70%ige Essigsäure benützt werden. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, sintert die aus Benzol kristallisierte Substanz bei 153 bis 154° stark zusammen und fängt an zu schmelzen, erstarrt aber sogleich wieder (Umlagerung? — vgl. die Formeln XXIII a und b), so daß es vielfach gar nicht zu einem Zusammenfließen kommt. Die wiedererstarrte Masse schmilzt endgültig bei 172°. Beim Verdunsten der letzten Benzolmutterlauge

0.1531 g Sbst.: 0.3274 g CO_2 0.0602 g H_2O
0.1281 g Sbst.: 9.80 ccm N (18°, 727 mm)
$C_{16}H_{14}O_6N_2$ Ber. C 58.16 H 4.27 N 8.49
Gef. C 58.32 H 4.40 N 8.59.

dieses Aldehyds verbleibt eine sehr geringe Menge Öl, das allmählich kristallinisch erstarrt. Daß dieser Rest verschieden von dem Aldehyd ist, zeigen schon die Löslichkeitsverhältnisse. Wegen der großen Löslichkeit der Substanz in Alkohol, Benzol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, war ich genötigt, die Substanz aus verhältnismäßig viel Tetrachlorkohlenstoff umzukristallisieren, obwohl dieser von der Substanz weniger aufnimmt als für den hier in Betracht kommenden Zweck wünschenswert wäre. Benzinsorten, in denen der Stoff auch schwer löslich ist, sind aber zum Umkristallisieren noch ungeeigneter. Nach der Analyse liegt in der Verbindung, die bei 78° schmilzt, 2-Methyl-5-nitro-benzylalkohol vor. Eine weitere Untersuchung war bei den geringen Mengen, die von dem Stoff erhalten wurden, nicht möglich.

0.0725 g Sbst.: 0.1530 g CO_2 0.0352 g H_2O
$C_8H_9O_3N$ Ber. C 57.46 H 5.43
Gef. C 57.55 H 5.34.

Anil des 3-4'-Dinitro-6-methyl-7-oxy-dibenzyl-2'aldehyds.

0,3 g Aldehyd wurden in 3 ccm frisch destilliertem Anilin gelöst. Die intensiv gelbe Lösung erhitzte ich eine Stunde im siedenden Wasserbad. Dann wurde nach dem Erkalten das Anilin durch Schütteln mit 20 ccm 12%iger Essigsäure in Lösung gebracht. Das zurückbleibende Anil saugte ich ab und zog es nach dem Trocknen

mit wenig Äther aus. Die dabei zurückbleibenden 0,3 g Substanz wurden in heißem absolutem Alkohol gelöst. Es war hiezu verhältnismäßig viel Alkohol erforderlich. Beim Erkalten schied sich das Anil in feinen Nadeln ab. Es schmilzt konstant bei 172° zu einer intensiv gelben, zähen, nicht fließenden Masse zusammen.

0.1140 g Sbst.: 0.2725 g CO_2 0.0507 g H_2O
3.089 mg Sbst.: 0.2862 ccm N (18°, 738 mm)[48])
$C_{22}H_{19}O_5N_3$ Ber. C 65.16 H 4.73 N 10.37
Gef. C 65.19 H 4.97 N 10.55.

Beim Auflösen des Anils in heißer 70%iger Essigsäure findet Spaltung statt. Beim Erkalten kristallisiert der Aldehyd aus. Im Filtrat davon konnte mittels Fichtenspan- und Chlorkalkreaktion Anilin nachgewiesen werden.

Lakton der 3-4'-Dinitro-6-methyl-7-oxy-dibenzyl-2'-carbonsäure (XXIV).

2 g 3-4'-Dinitro-6-methyl-7-oxy-dibenzyl-2-aldehyd werden mit der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ohne daß Lösung eintritt, findet die Umwandlung in das Lakton statt. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Eisessig. Schmp. 205,5 bis

0.1543 g Sbst.: 0.3299 g CO_2 0.0519 g H_2O
6.207 mg Sbst.: 0.4675 ccm N (16°, 734 mm)
$C_{16}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 58.60 H 3.69 N 8.53
Gef. C 58.31 H 3.76 N 8.59.

206°. Derselbe Stoff war schon bei der Behandlung von 2-Methyl-5-nitrobenzaldehyd mit 10%iger Kalilauge als Nebenprodukt erhalten worden. Mit der braunen Füllung, die verdünnte Mineralsäure in der alkalischen Lösung erzeugt hatte (K), war allerdings nicht viel anzufangen. Immerhin erhält man kleine Mengen des Laktons, wenn man die festgewordene Fällung zunächst mit etwas Alkohol, dann mit Eisessig verreibt und das hierbei nicht in Lösung Gehende aus Eisessig umkristallisiert. Von besserer Qualität ist das Produkt, das Mineralsäure aus dem wässrigen Auszug abscheidet (W). Es kann unmittelbar aus Eisessig umkristallisiert werden. Freilich erhält man dabei das Lakton zunächst mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Die Färbung läßt sich aber durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle beseitigen.

[48]) Die Mikrostickstoffbestimmungen verdanke ich Herrn Dr. Weisert.

Beim Übergießen der Substanz mit alkoholischem Kali färbt sich dieses intensiv rot, ebenso nimmt Alkalilauge beim Erhitzen mit der Substanz eine rötliche Färbung an. Es findet also hierbei offenbar nicht nur Aufspaltung des Laktons, sondern auch eine weitergehende Reaktion statt.

Behandelt man dagegen die Substanz mit Alkalilauge bei Zimmertemperatur, so wird die Einwirkung im wesentlichen auf die Aufspaltung unter Salzbildung beschränkt. Diese erfolgt allerdings unter den genannten Versuchsbedingungen nur sehr langsam: 0,5 g staubfein gepulvertes Lakton wurden mit 5 ccm 10%iger Kalilauge sechs Tage unter öfterem Umschütteln und Aufrühren bei Zimmertemperatur digeriert, wobei zu bemerken war, daß die in der Kalilauge suspendierte Substanz voluminöser wurde. Die Aufarbeitung erfolgte ganz in derselben Weise wie bei der Behandlung des 2-Methyl-5-nitrobenzaldehyds mit Kalilauge. Dabei wurden 0,35 g alkali- und wasserunlösliche Substanz erhalten, die sich als unverändertes Lakton erwies. In dem alkalischen Filtrat und in dem wässrigen Auszug des in der Kalilauge Unlöslichem erzeugten Mineralsäuren amorphe Fällungen, die unmittelbar nach der Fällung sich in Sodalösung oder verdünnter Alkalilauge leicht wieder lösten, beim Erhitzen mit der sauren Flüssigkeit aber kristallinisch, dabei anscheinend schwerer löslich in Wasser und unlöslich in Alkalien wurden. Beim Umkristallisieren aus Eisessig verhielten sie sich nun wie das Lakton, von dem ausgegangen worden war; sie wiesen auch denselben Schmelzpunkt auf.

Lebenslauf.

Ich, Erich Thomae, bin am 16. November 1898 in Tübingen als Sohn des Univ.-Bibliothekars Dr. Friedrich Thomae und seiner Frau Sophie geb. Hitz geboren. Von 1905—1912 besuchte ich das Gymnasium, von 1913 bis 1917 die Oberrealschule zu Tübingen. Im Januar 1917 trat ich in den Heeresdienst ein und legte nach Rückkehr aus dem Kriege im November 1919 die Reifeprüfung ab. Hierauf begann ich an der hiesigen Universität das Studium der Chemie. Im Januar 1924 bestand ich das erste, im Februar 1926 das zweite Verbandsexamen. Seither arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Kliegl an meiner Dissertation.